

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L2: Entry 5 of 6

File: DWPI

Mar 8, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-103084

DERWENT-WEEK: 198815

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photo:chromic material contg. specific spiro:pyran - has thiazole ring and is used for optical recording media

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY	AGEN

PRIORITY-DATA: 1986JP-0198042 (August 26, 1986)

[Search Selected](#)[Search All](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">JP 63054377 A</a>	March 8, 1988		005	
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 91009117 B</a>	February 7, 1991		000	

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 63054377A	August 26, 1986	1986JP-0198042	
JP 91009117B	August 26, 1986	1986JP-0198042	

INT-CL (IPC): C07D 277/00; C07D 311/00; C07D 513/10; C09K 9/02; G02F 1/17

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63054377A

## BASIC-ABSTRACT:

A photochromic material comprises a spiropyran of formula (I): where R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n is at least 10) and each 1-9=H, halogen, nitro, hydroxy, amino, acyl, carboxy, alkyl, alkoxy or sulfonyl or their deriv..

USE/ADVANTAGE - Photochromic spiropyrans with a thiazole ring useful for optical recording media, light and heat sensitive recording paper, coloured glasses, etc. In the specification, the spiropyran generally means a cpd. of formula (II): where R = alkyl, X = S or C and Y = O or S. These spiropyrans develop reversible colours owing to photoisomerisation by irradiation of ultraviolet light but the colours are very unstable. The spiropyran cpds. of the invention having long alkyl chains develop stable colours because of steric hindrance of the long chains in the mol.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: PHOTO CHROMIC MATERIAL CONTAIN SPECIFIC SPIRO PYRAN THIAZOLE RING

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L2: Entry 2 of 6

File: JPAB

Mar 8, 1988

PUB-NO: JP363054377A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63054377 A  
TITLE: PHOTOCROMIC MATERIAL

PUBN-DATE: March 8, 1988

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIYAZAKI, KIMIMASA	
ANDO, EIJI	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	

APPL-NO: JP61198042

APPL-DATE: August 26, 1986

US-CL-CURRENT: 548/147  
INT-CL (IPC): C07D 513/10; C09K 9/02; G02F 1/17

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a photochromic material, consisting of a specific spiropyran and useful as optical recording media, photosensitive paper, heat-sensitive recording paper, photochromic sunglasses, etc., and stable even in a colored state.

CONSTITUTION: A photochromic material consisting of a spiropyran expressed by formula I [R is C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n is ≥10); 1~9 represent any of H, halogen, nitro, OH, amino, acyl, carboxyl, alkyl, alkoxy, sulfonyl and derivatives thereof], e.g. spiropyran expressed by formulas II, III, IV, etc. A photomerocyanine formed by irradiation with ultraviolet rays is stabilized by intramolecular steric hindrance of a long-chain alkyl group and the natural fading in the dark can be prevented. The resultant material is usable in all the fields applying phenomenon of changing a colored state by giving light or heat.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-54377

⑤ Int.Cl.

C 07 D 513/10  
 C 09 K 9/02  
 G 02 F 1/17  
 // (C 07 D 513/10  
 277/00  
 311/00)

識別記号

府内整理番号

⑩ 公開 昭和63年(1988)3月8日

7822-4C  
 6755-4H  
 7204-2H

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 フォトクロミック材料

⑤ 特願 昭61-198042

⑥ 出願 昭61(1986)8月26日

⑦ 発明者 宮崎 仁誠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑧ 発明者 安藤 栄司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑨ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

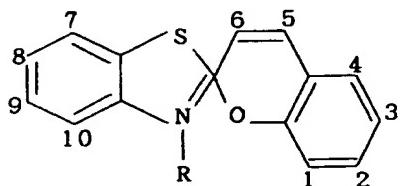
## 明細書

## 1. 発明の名称

フォトクロミック材料

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式で示されるスピロビランからなる  
フォトクロミック材料。



ただし、Rは $C_nH_{2n+1}$ ( $n \geq 1, 0$ )を表わすものとする。また、1-9は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、アミノ基、アシル基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシ基、スルフォニル基、およびこれらの誘導体のうち、何れかを表すものとする。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

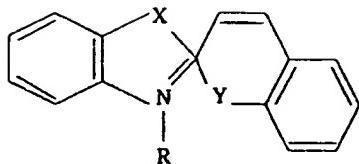
本発明はフォトクロミック材料、なかでもチアゾール環を有するスピロビランに関するものであり、例えば、光学記録媒体、感光紙、感熱記録紙、フォトクロミックサングラスの外、光または熱を与えることにより着色状態を変化させる現象を応用するすべての分野に用いることができる。

## 従来の技術

スピロビランは従来からよく知られたフォトクロミック材料であり、厳密にはビラン環の酸素原子にスピロ炭素が隣接した構造の化合物一般を指すが、最近ではビラン環の代わりにチオビラン環等を有しているものも慣用的にスピロビランと呼ばれているので、便宜上、本明細書中では以下に示す構造の化合物一般を指すこととする。

(ただし、Rはアルキル基、Xは硫黄原子あるいは炭素原子、Yは酸素原子あるいは硫黄原子を表すものとする。)

(以下余白)



これらのスピロビランは通常（スピロビラン状態）では無色であるが、紫外線照射により分子内の開裂を伴う光異性化（フォトクロミック反応）を起こしてフォトメロシアニン状態となり、着色する。この結果生じたフォトメロシアニンは可視光照射による逆方向のフォトクロミック反応、あるいは暗中における熱反応によって元のスピロビランを可逆的に生成する。

上記のフォトクロミック反応を良好に行い得るスピロビランとして、チアゾール環を有するスピロビランが提案されている（例えば、エム ジュリアーノ（M. Giuliano），イー ディー プレッテリ（E. D. Pretelli），ジー マイル（G. Mi-

lle），ジェー ショーチュー（J. Chouteau）アンド アール ガグリエルメッティ（R. Guglielmetti），ヘルベチカ チミカ アクタ（Helv. Chim. Acta, 61, 1072 (1978)）。

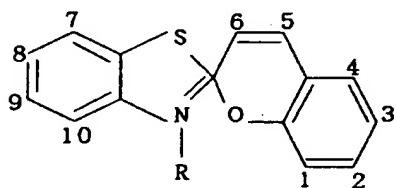
#### 発明が解決しようとする問題点

上述のスピロビランが紫外線照射によって生じる着色異性体（フォトメロシアニン）は、きわめて不安定であり、暗中で保存しても数分から数時間程度で自然に退色して、スピロビラン状態になる性質がある。この様な性質は、スピロビランを例えれば光学記録媒体として用いる場合は実用化を阻む重大な問題点であった。

#### 問題点を解決するための手段

下記一般式で示される、分子内に長鎖アルキル基を有することを特徴としたスピロビランからなるフォトクロミック材料を構成する。

（以下余白）



ただし、Rは $C_nH_{2n+1}$ ( $n \geq 10$ )で示される長鎖アルキル基を表わすものとする。また、1～9は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、アミノ基、アシル基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシ基、スルfonyl基、およびこれの誘導体のうち、何れかを表すものとする。

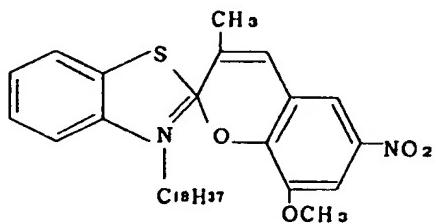
#### 作用

上記の構成を取ることにより、紫外線照射によって生成したフォトメロシアニンが、長鎖アルキル基の分子内における立体障害によって安定化する。これにより、暗中における自然退色を防止することが可能となる。

#### 実施例

##### （実施例1）

先ず、本発明におけるスピロビランの代表例として下記化学構造式で表わされるスピロビラン（以下BT18と称する）について説明する。



このBT18の合成方法を以下に記す。

① 0-アミノベンゼンチオール 99.2g(0.79mol)をクロロホルム 100mlに溶解し、無水プロピオン酸 100.2g(0.77mol)および、3.1gの亜鉛粉末を加えた。9時間還流した後、500mlの氷水中に反応液を混入し、分液ロートを用いて攪はん後、水層を捨てた。更に、同様の操作により、10%炭酸ナトリウム水溶液で3回洗浄した後、クロロホルム層に無水硫酸ナトリウムを加え、10時間乾燥した。クロロホル

ムを留去した後、45mmHg, 93℃で真空蒸留すると、無色液体の2-エチルベンソチアゾール101.2g(80.5%)を得た。

② 2-エチルベンソチアゾール10.0g(61.3mmol)とヨードオクタデカン20.0g(52.6mmol)を混合し110℃で12時間攪はんを行った。300mlのエタノールから再結晶を行い、淡桃色の固体として、1-オクタデシル-2-エチルベンソチアゾリウムのヨウ素塩12.5g(23.0mmol, 43.7%)を得た。

③ O-バニリン20.0g(0.131mol)を酢酸120mlに溶解し、氷水中で冷却しながら攪はんを行った。発煙硝酸( $d = 1.52$ )5.5ml(0.131mol)と酢酸27mlとの混合溶液を、反応溶液の温度が5~8℃の範囲を越えない速度でゆっくりと滴下すると、沈殿物が折出した。滴下終了後、更に常温で1時間攪はんを続けた後、ろ過して淡黄色の固体を得た。800mlのエタノール:水=1:1の混合液(約50℃)に溶解させた後、5℃で10時間放置して、3-メトキ

シ-5-ニトロサリチルアルデヒドの淡黄色の結晶9.3g(0.047mol)を得た。

④ 1-オクタデシル-2-エチルベンソチアゾリウムのヨウ素塩2.2g(4.0mmol)と3-メトキシ-5-ニトロサリチルアルデヒド0.8g(4.1mmol)をそれぞれ30mlのエタノール溶液とし、これらを混合し、さらにビペリジン0.8mlを加えて5時間還流した。エタノールを留去した後、残った固体を300mlのエタノールで再結晶して、目的のBT18の淡紫の針状結晶1.8g(3.0mmol, 75%)を得た。BT18の化学的性質を以下に示す。

(融点) 72.1~72.5℃

(元素分析値) C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Sについて、

計算値 C:70.67 H:8.47 N:4.70

測定値 C:71.32 H:8.71 N:4.66

(<sup>1</sup>H NMR)結果を次表に示す。

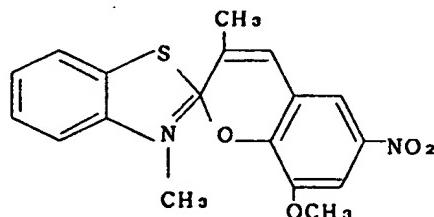
(以下余白)

$\delta$ (ppm)	状態	水素数	帰属
0.87	t	3	長鎖の末端メチル
1.24	m	2	長鎖エチレン
2.04	s	3	3-メチル
3.36	t	2	長鎖のN-エチレン
3.78	s	3	-OCH <sub>3</sub>
6.50	m	6	芳香族H
~7.23			
7.63	s	1	4-H

上記の方法で合成したBT18の安定性を確かめるための実験を以下に記す。

トリメチルクロルシラン10重量%トルエン溶液に5分間浸せきして表面を疎水処理した石英基板上に、BT18の0.3mol/lトルエン溶液を、600rpmで60秒スピントコートを行って記録層を形成した。この記録層に366nmの紫外線を照射すると $\lambda_{max}$ 463nmに吸収を持つフォトメロシアニンを生じ、着色した。可視-紫外吸収

スペクトルを図に示す。図において、曲線Aはスピロビラン状態、曲線Bはフォトメロシアニン状態のスペクトルである。着色状態の記録層は可視光( $\lambda_{max}$ 463nm)を照射すると速やかに元のスピロビランに戻り、記録媒体として機能する事が確認された。このフォトメロシアニンの暗中ににおける半減期は30時間であった。比較のため、以下に示す長鎖アルキル基を有しないスピロビラン(BT1)を用いて同様の実験を行ったところ、半減期は1.5時間であった。

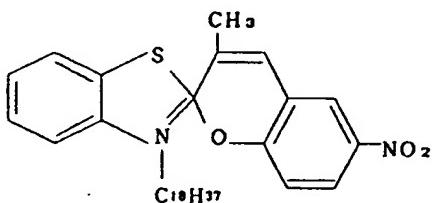


以上のように分子内に長鎖アルキル基を導入することによってフォトメロシアニンが安定化された。即ち、本発明によってフォトメロシアニン状

態で安定なフォトクロミック材料を提供することが出来た。

## (実施例2)

1-オクタデシル-2-エチルベンゾチアソリウムのヨウ素塩2.2g(4.0mmol)と5-ニトロサリチルアルデヒド0.7g(4.3mmol)をそれぞれ30mlのエタノール溶液としてこれらを混合し、さらにビペリジン0.7mlを加えて3時間還流した。エタノールを留去した後、残った固体を250mlのエタノールで再結晶して、以下に構造式を示すBT18-1の淡紫の針状結晶1.4g(3.1mmol, 75%)を得た。



実施例1と同様の方法で基板上にスピンコートし

チオエーテル2g(7.0mmol)を30mlのテトラヒドロフランに溶解し、空気酸化によりジスルフィドが生成するのを防止するため窒素のバブリングを行いながら、5%の水酸化ナトリウム水溶液100ml中に加え、3時間攪拌を行った。テトラヒドロフランを留去させると、上層に油状の液体が残った。攪拌を行なながら混塩酸を加えて液を酸性にすると、沈殿が生じた。これを水洗後、乾燥して黄色固体の2-メルカプト-3-メトキシ-5-ニトロベンズアルデヒド1.1g(5.1mmol, 73%)を得た。

③ 2-メルカプト-3-メトキシ-5-ニトロベンズアルデヒド1.1g(5.1mmol)と1-オクタデシル-2-エチルベンゾチアソリウムのヨウ素塩2.8g(5.0mmol)をそれぞれ30mlのエタノール溶液としてこれらを混合し、さらにビペリジン0.7mlを加えて3時間還流した。エタノールを留去した後、残った固体を300mlのエタノールで再結晶して、以下に構造式を示すBT18-2の淡黄色の針状結晶2.0g(2.9mmol, 60%)を得た。

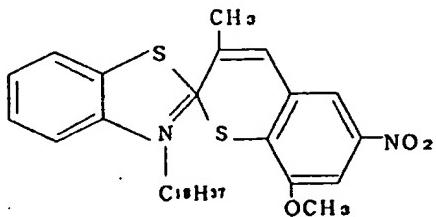
た。366nmの紫外線を照射すると450nm付近にmaxを有するフォトメロシアニンが生成し、着色した。このフォトメロシアニンの半減期は約25時間であり、実施例1と同じくフォトメロシアニン状態の安定なフォトクロミック材料が提供できた。

## (実施例3)

① 3-メトキシ-5-ニトロサリチルアルデヒド5g(25.4mmol)とN,N-ジメチルチオカルバモイルクロリド4.7g(38.0mmol)およびジアザビシクロオクタン6.0g(55.5mmol)を60mlのN,N-ジメチルフォルムアミド60mlに溶解し、90℃で1時間攪拌を行なった。さらに、窒素ガスのバーピングを行いながら、140℃で2時間攪拌を行なった。冷却後、150mlの水に反応溶液を加えると、黄色固体として、3-メトキシ-5-ニトロサリチルアルデヒドのチオエーテル4.5g(15.8mmol, 62.0%)が得られた。

## ② メトキシ-5-ニトロサリチルアルデヒドの

%)を得た。



実施例1と同様の方法で基板上にスpinコートした。366nmの紫外線を照射すると600nm付近にmaxを有するフォトメロシアニンが生成し、着色した。このフォトメロシアニンの半減期は約5時間であり、やはりフォトメロシアニン状態の安定なフォトクロミック材料が提供できた。

## 発明の効果

以上のように、本発明により着色状態でも安定なフォトクロミック材料を提供することが可能となり、その波及効果は大である。

## 4. 図面の簡単な説明

図は本発明のフォトクロミック材料で記録層を

形成したときの可視-紫外吸収スペクトル図である。

A…スピロビラン状態、B…フォトメロシアニン状態。

出願人 工業技術院長 飯塚幸三

